

ECOLE NATIONALE VETERINAIRE DE LYON

Année scolaire 1933-1934 — N° 2

RECHERCHES SUR LE pH DES SAUCISSONS

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE LYON

et soutenue publiquement le 12 Décembre 1933.

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR VÉTÉRINAIRE

PAR

Jean-Charles VALLEYRE

Né le 2 Janvier 1907, à LAFARRE (Loire)



LYON

BOSC Frères, M. & L. RIOU

IMPRIMEURS-ÉDITEURS

42, Quai Gailleton, 42

1933

RECHERCHES SUR LE pH DES SAUCISSONS



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554202_0009

ECOLE NATIONALE VETERINAIRE DE LYON

Année scolaire 1933-1934 — N° 2

RECHERCHES SUR LE pH DES SAUCISSONS

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE LYON

et soutenue publiquement le 12 Décembre 1933.

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR VÉTÉRINAIRE

PAR

Jean-Charles VALLEYRE

Né le 2 Janvier 1907, à LAFARRE (Loire)



LYON

BOSC Frères, M. & L. RIOU

IMPRIMEURS-ÉDITEURS

42, Quai Gailleton, 42

1933

PERSONNEL ENSEIGNANT DE L'ÉCOLE VÉTÉRINAIRE DE LYON

Directeur..... M. V. BALL.

Directeur honoraire. M. F.-X. LESBRE.

Professeurs honoraires M. ALFRED FAURE, ancien Directeur.
M. CADÉAC.

PROFESSEURS

Physique et chimie médicale, Pharmacie, Toxicologie..	MM. TAPERNOUX
Botanique médicale et fourragère, Zoologie médicale, Parasitologie et Maladies parasitaires.....	MAROTEL
Anatomie descriptive des animaux domestiques, Téra- tologie, Extérieur	TAGAND.
Physiologie, Thérapeutique générale, Matière médicale	JUNG
Histologie et Embryologie, Anatomie pathologique.	BALL
Pathologie médicale des Equidés et des Carnassiers, Clinique, Sémilogie et Propédeutique, Jurispru- dence vétérinaire	AUGER
Pathologie chirurgicale des Equidés et des Carnas- siers, Clinique, Anatomie chirurgicale, Médecine opératoire	DOUVILLE
Pathologie bovine, ovine, caprine, porcine et aviaire. Clinique, Médecine opératoire, Obstétrique	CUNY
Pathologie générale et Microbiologie, Maladies micro- biennes et police sanitaire, Clinique.....	BASSET
Hygiène et Agronomie, Zootechnie et Economie rurale.	LETARD
Industrie et contrôle des produits d'origine animale. Inspection des denrées alimentaires et des établis- sements classés soumis au contrôle vétérinaire...	X.

CHEFS DE TRAVAUX

MM. COLLET, JEAN-BLAIN, VUILLAUME, PIERRE, LAMY.

EXAMINATEURS DE LA THÈSE

Président : M. le Dr ROCHAIX, Professeur à la Faculté de Médecine.
Chevalier de la Légion d'Honneur.

Assesseurs : M. TAPERNOUX, Professeur à l'Ecole Vétérinaire.

M. TAGAND, Professeur à l'Ecole Vétérinaire.

La Faculté de Médecine et l'Ecole Vétérinaire déclarent que les opinions émises dans les dissertations qui leur sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs et qu'elles n'entendent leur donner ni approbation ni improbation.



A LA MÉMOIRE DE MES GRANDS-PARENTS

A MON PÈRE, A MA MÈRE

Bien faible témoignage de mon affection et de la reconnaissance infinie que je leur dois.

A MES PARENTS

A MES AMIS

A MONSIEUR LE PROFESSEUR ROCHAIX
de la Faculté de Médecine de Lyon
Chevalier de la Légion d'Honneur

Pour le grand honneur qu'il nous
a fait en acceptant de présider notre
jury de thèse.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR TAPERNOUX
de l'Ecole Nationale Vétérinaire de Lyon

Nous adressons notre vive reconnaissance pour l'enseignement si lumineux qu'il nous a donné et pour sa bienveillance habituelle qu'il a manifestée en toute occasion à notre égard.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR TAGAND
de l'Ecole Nationale Vétérinaire de Lyon

Nous exprimons notre respectueuse considération. Faible témoignage de notre reconnaissance.

A MONSIEUR L. ROME
Chef de Division à la Préfecture du Puy
Chevalier de la Légion d'Honneur

Nous adressons nos vifs sentiments de gratitude pour son continuel dévouement et les précieux conseils qu'il n'a cessé de nous prodiguer.

RECHERCHES SUR LE pH DES SAUCISSONS

Introduction

Le pH est un terme relativement nouveau dans la langue scientifique. La notion qu'il représente a connu une si grande vogue, depuis quelques années, dans les divers domaines de la science, dans les différentes industries, en thérapeutique, en agriculture, qu'elle a attiré tout particulièrement notre attention.

Terme relativement nouveau, avons-nous dit, puisqu'il a été lancé, en 1909, par Sørensen ; mais, depuis longtemps déjà, on connaissait l'importance de la réaction acide ou basique des milieux dans les phénomènes d'ordre biologique. Dès 1875, Pasteur lui-même, dans ses études sur les fermentations, avait montré l'importance du degré d'acidité des cultures.

En physique, en chimie, cette question de la réaction des milieux où s'effectuent les transformations physico-chimiques a pris une importance sur laquelle on a beaucoup insisté. Nombreux sont les auteurs qui se sont livrés à la recherche de moyens permettant la mesure de cette réaction. C'est au savant danois Sørensen que nous devons d'avoir substitué à l'expression « acide ou basique au tournesol », une mesure qui s'exprime en chiffres.

Désormais, les termes « force » d'un acide, réaction

« faiblement » alcaline, etc..., devront disparaître du langage précis. La notation pH est aujourd'hui universellement adoptée et se présente comme un moyen de repère de l'acidité très supérieur, en précision, à la simple titration chimique.

En biologie où, suivant les tendances modernes, les phénomènes sont ramenés, de plus en plus, à des phénomènes d'ordre physico-chimique, l'étude de la concentration des ions hydrogènes a donné lieu à de nombreux travaux sur des sujets très variés.

C'est pourquoi nous avons pensé, devant l'importance prise par l'étude de la réaction des milieux, d'une part, et le manque de précision que donnent, dans l'inspection des saucissons, les méthodes employées jusqu'à présent, si elles ne sont pas appuyées par une solide expérience, qu'il serait intéressant d'effectuer la détermination du pH de ces milieux complexes au cours de leurs modifications sous l'influence soit des micro-organismes (maturation, putréfaction, etc...), soit de l'oxydation (rancidité) ou autres agents physiques et chimiques, soit de réactions enzymatiques provenant de diastases, que celles-ci soient d'origine microbienne ou tissulaire.

Le but de nos recherches était donc d'essayer de répondre aux questions suivantes :

1° Existe-t-il une méthode simple pour déterminer le pH d'un saucisson à un moment quelconque de sa conservation ?

2° La réaction est-elle variable avec le temps, les produits de composition, la fabrication et comment se font ces variations ?

3° De la valeur actuelle du pH d'un saucisson peut-on déduire son degré d'altération, voire même sa constitution ?

Pour effectuer nos mesures, deux procédés bien différents s'offraient à nous.

C'est d'abord la méthode électrométrique qui a attiré notre attention.

1° Elle présente toute la rigueur d'une expérience scientifique, étant une application directe de la théorie des ions.

2° Elle est applicable sur des milieux très colorés ou opaques.

3° Les résultats sont comparables entre eux sur toute l'échelle des valeurs du pH.

Mais notre préoccupation étant la recherche d'une méthode d'application courante et pratique, nos préférences se sont portées sur la méthode colorimétrique et cela pour les raisons suivantes :

1° Outillage moins compliqué et, partant, moins coûteux.

2° Technique plus facile du fait des manipulations plus simples.

3° Si elle n'a pas la précision de la méthode électrométrique, elle permet d'avoir le pH à 0,2 près, approximation suffisante dans la plupart des cas.

Nous commencerons ce modeste travail par un exposé des lois qui régissent la réaction acide ou basique des milieux.

Nous donnerons ensuite une définition des différents saucissons, ainsi qu'une brève description de leurs altérations et falsifications.

Après avoir brossé cette esquisse générale, nous exposerons nos expériences, en ferons connaître les résultats que nous essayerons d'interpréter.

Qu'il nous soit permis avant d'entreprendre l'exposé de notre étude, de renouveler à notre Maître, M. le Professeur Tapernoux, notre profonde gratitude, pour son bon accueil et les judicieux conseils qu'il n'a cessé de nous prodiguer durant l'élaboration de notre thèse.

C'est à son instigation que nous avons choisi le sujet que nous allons traiter et, sous sa direction bienveillante, que nous avons effectué nos recherches. Qu'il accepte la dédicace de notre thèse en témoignage de notre vive reconnaissance.

Généralités sur le pH

Le pH exprime la mesure de l'acidité réelle d'un milieu, c'est-à-dire l'acidité ionique. Sørensen, en 1909, a donné les premières études de l'acidité ionique, qui ne doit pas être confondue avec l'acidité totale, mesurée dans des laboratoires par des titrages acidimétriques.

On définissait autrefois les acides comme étant des composés rougissant la teinture de tournesol. Cette définition manque de précision, car il existe beaucoup d'acides qui sont sans influence sur cette teinture.

L'acidité ou l'alcalinité d'une solution exprimée par la concentration moléculaire de la substance acide ou alcaline dissoute, ne rend pas exactement compte de l'action plus ou moins intense que cette solution pour-

ra exercer dans un grand nombre de réactions chimiques.

Considérons des solutions équimoléculaires d'acides, tels que HCl, HCOOH, CH³COOH, qui sont neutralisées par un égal volume d'une solution alcaline titrée, elles se comporteront de façons tout à fait différentes. On aura, par exemple, un gonflement plus ou moins marqué de la gélatine, une attaque plus ou moins intense pour un métal donné, une inversion plus ou moins rapide du sucre.

La théorie des ions formulée en 1887, par Svante Arrhénius, a apporté une explication de ces faits. On admet, d'après cette théorie, que lorsqu'on dissout dans l'eau, un acide du type H A, il y a dissociation suivant l'équation



Une telle solution possède donc, outre une certaine quantité d'acide H A non dissocié, des ions H⁺ et A⁻ porteurs de charges électriques de signe contraire, grâce auxquels l'électricité peut être transportée à travers la solution soumise à l'électrolyse.

La loi d'action de masse formulée en 1867 par Guldberg et Waage, nous donne la relation

$$\frac{[\text{H}^+] \times [\text{A}^-]}{[\text{H A}]} = K_a \quad (1)$$

dans laquelle on exprimera :

H A en molécules-grammes au litre d'acide H A,

H en ions-grammes au litre d'ions H⁺,

A en ions-grammes au litre d'ions A⁻.

K_a est la constante de dissociation. Elle caractérise l'acide.

Au lieu de solutions acides, si nous envisageons une solution basique, une solution de soude, par exemple, la loi d'action de masse s'écrira :

$$\frac{[B^+] \times [OH^-]}{[BOH]} = K_b$$

On voit donc que c'est l'ion électropositif H^+ qui provoque l'acidité ionique, tandis que l'ion électronégatif OH^- provoque l'alcalinité.

Le milieu dans lequel nous envisagerons nos substances dissoutes, l'eau est aussi un électrolyte qui se dissocie en ions H^+ et OH^- , sa dissociation étant exprimée par :

$$\frac{[H^+] \times [OH^-]}{H^2 O} = K_{aq}$$

L'eau chimiquement pure étant mauvaise conductrice de l'électricité, est très peu dissociée. On peut donc écrire sans erreur appréciable :

$$[H^+] \times [OH^-] = k$$

Les ions H et OH étant en nombre égal dans une molécule d'eau entièrement dissociée, on tire :

$$H^+ = \sqrt{k} \quad [OH^-] = \sqrt{k}$$

Une question se pose maintenant : fixer avec le plus de rigueur possible la valeur de la constante de dissociation de l'eau. De nombreux auteurs se sont préoccupés de la question : Ostwald, S. Arrhénius, Wijs, en 1893, Kohlrausch et Heydweiller en 1894, Löwenherz, Lunden en 1896.

Jusqu'alors les résultats obtenus étaient variables. En 1909, Sørensen, par un procédé nouveau et à la suite de nombreuses mesures, a établi pour valeur moyenne de cette constante à 18°, le nombre $0,72 \times 10^{-14}$ qu'il écrit sous la forme $10^{-14,14}$. Par suite, $H^+ = 10^{-7,07}$. Ces résultats ont été confirmés dans la suite par Michaelis et Brighton.

Sørensen a proposé d'exprimer la valeur de H^+ par la valeur de $\frac{\log 1}{H^+}$; cette valeur est désignée par le symbole pH.

Pour l'eau chimiquement et physiquement pure, on aura donc à 18° :

$$\text{pH} = 7,07$$

Ceci étant établi, les concentrations des ions H^+ et OH^- d'une solution aqueuse devront toujours être telles que l'équation :

$$[H^+] \times [OH^-] = K$$

soit satisfaite.

A toute variation d'une de ces concentrations, correspondra une variation de l'autre, de telle sorte que le produit $[H^+]$ par $[OH^-]$ reste égal à $10^{-14,14}$. Si nous ajoutons un alcali, par exemple, à la solution, l'équilibre sera rompu par excès d'ions OH^- , mais elle renfermera toujours des ions H^+ en quantité telle que l'équation de dissociation de l'eau soit satisfaite.

Il suffira donc de mesurer la concentration en ions H^+ pour mesurer l'alcalinité ou l'acidité d'une solution.

Le pH sera donc d'autant plus petit que la concen-

tration en ions H^+ sera plus grande et la solution plus acide.

En résumé, à 18° , une solution dont :

le pH est $> 7,07$ est basique

le pH est $= 7,07$ est neutre

le pH est $< 7,07$ est acide

Cette notation est actuellement adoptée par tous. Elle permet de représenter sur un même diagramme des concentrations variant dans de larges limites.

D'autre part, l'étude de conductibilité électrique a conduit aux constatations expérimentales suivantes :

1° A une même température, le degré d'ionisation varie en raison directe avec la dilution.

2° Les sels sont très largement ionisés.

3° Les acides forts et les bases fortes sont très ionisés, leur dilution agit conformément à la théorie sur le pH, alors que les acides faibles et les bases faibles le sont peu.

Méthodes de mesures

1. — *Méthode électrométrique*

Lorsqu'on plonge une lame métallique dans une solution renfermant des ions d'un même métal, il se crée, entre la lame et la solution, une différence de potentiel qui varie en raison inverse de la concentration en ions de celle-ci.

P mesurant la pression maxima de dilution du métal dans l'eau, p la pression osmotique due aux cathions de la solution, différents cas sont à considérer :

1° si $p = P$, aucun phénomène ne se produit ;

2° si $p < P$, la lame se charge d'électricité négative et se dissout ;

3° si $p > P$, il y a transport des ions du liquide sur la lame qui se charge positivement.

Cette différence de potentiel peut être calculée grâce à la formule établie par Nernst :

$$E = \frac{R T}{F n} \log \frac{P}{p}$$

dans laquelle

$F = \text{Farad} = 9649$

$n = \text{valence de l'ion métallique.}$

Une lame d'hydrogène plongée dans une solution d'ions H se comporte de la même manière. On la réalise en saturant d'H du noir de platine déposé sur une lame de platine. Cette électrode d'hydrogène, ainsi préparée, est plongée dans une solution d'ions H^+ .

La différence de potentiel entre la lame et la solution ne peut se mesurer directement. Il est, par contre, possible de mesurer celle existant entre deux lames semblables plongeant dans deux solutions de concentrations différentes H et H' , réunies par l'intermédiaire d'une solution saline neutre, par exemple, une solution de KCl. Un tel système constitue une pile de concentration.

La différence de potentiel E entre les deux électrodes nous est donnée par la formule établie par Nernst :

$$E = 0,0001985 T \times \log \frac{[H^+]}{[H'^+]}$$

dans laquelle T désigne la température absolue.

Si nous portons $H = 1$

$$E = 0,0001985 T \times \log \frac{1}{[H'^+]}$$

Comme $\log \frac{1}{[H'^+]} = \text{pH de la solution de concen-}$

tration H' .

$$p_x = \frac{E}{0,0001985 T}$$

Par suite de manque de stabilité de la chaîne de gaz précédente, on préfère remplacer l'électrode normale d'hydrogène par une électrode bien définie, stable, de construction facile et dont le potentiel par rapport à l'électrode d'H hypothétique a été déterminé théoriquement une fois pour toutes. On a choisi l'électrode au calomel. Pour une solution saturée de calomel dans une solution saturée de chlorure de potassium, la force électromotrice de l'électrode au calomel varie avec la température, la solution de concentration H'^{+} étant égale à 1.

Ainsi, à 15° , elle est 0,2525 plus positive que l'électrode normale d'hydrogène ; à 18° , elle est 0,250 plus positive que l'électrode normale d'hydrogène.

$$A\ 18^{\circ},\ pH = \frac{E - 0,250}{0,0001985 \times (273 + 18)}$$

Connaissant E, il sera facile d'en déduire la valeur de p_x .

La différence E se mesure à l'aide de potentiomètres dont la description ne saurait entrer dans le cadre de notre travail.

2. — *Méthode colorimétrique*

Friedenthal et Salm, dès 1904, ont établi le principe de la méthode colorimétrique ; mais c'est Sørensen, en 1909, dans son travail sur les réactions enzymatiques, qui lui a donné sa forme nouvelle. Elle consiste à préparer des solutions à un pH connu, puis à comparer avec ses solutions la solution à mesurer. On admettra que ces deux solutions ont le même pH, lors-

qu'elles donneront à l'œil une sensation de couleur identique. Cette comparaison peut s'effectuer en comparant la teinte communiquée à ces solutions par l'addition d'indicateurs colorés.

Au cours de notre exposé, nous distinguerons donc trois parties :

- 1° Préparation des solutions étalons ;
- 2° Choix des indicateurs ;
- 3° Evaluation du pH.

1° PRÉPARATION DES SOLUTIONS ÉTALONS.

Nous avons vu que les solutions tampons ont un p_H bien déterminé et fixe. Ce sont ces solutions dont on peut faire varier avec précision le pH que l'on a choisi. Il est indiqué d'apporter le plus grand soin à leur préparation, sous peine, en cas d'erreurs, de les voir se répéter sur toutes les mesures effectuées par la suite. On n'utilisera que des produits chimiquement purs et de l'eau aussi neutre que possible.

Sørensen prépare les solutions mères suivantes :

1° Solution d'acide chlorhydrique $\frac{N}{10}$

2° Solution de soude $\frac{N}{10}$

3° Solution décinormale de glycolle additionnée de chlorure de sodium, à raison de 7 gr. 505 de glycolle et 5 gr. 85 de NaCl au litre de solution.

4° Solution de phosphate monopotassique $\frac{M}{15}$

5° Solution de phosphate disodique $\frac{M}{15}$

6° Solution préparée en dissolvant 21 gr. 008 d'acide citrique hydraté, dans 200 cc. d'une solution normale de NaOH en complétant à un litre.

7° Solution préparée en dissolvant 12 gr. 404 d'acide borique dans 100 cc. d'une solution normale de NaOH et en complétant à un litre.

Par des mélanges convenables de ces solutions mères entre elles, on obtient toute une gamme de pH.

Les variations de pH ainsi obtenues sont irrégulières. De plus, la préparation des solutions mères est délicate. Aussi, en 1916, Clark et Lubs établissent une nouvelle échelle, qui paraît plus pratique, en partant des 6 solutions mères suivantes :

1° Solution de chlorure de K : KCl $\frac{N}{5}$

2° Solution de phtalate acide de potassium (40 grammes 828 au litre).

3° Solution de phosphate monopotassique
 $\frac{M}{5}$
 (PO⁴H²K ———).

4° Solution de ClK et d'acide borique (12 gr. 4048 d'acide borique et 14 gr. 912 de ClK au litre).

5° Solution de soude : NaOH $\frac{N}{5}$

6° Solution d'HCl $\frac{N}{5}$

Par des mélanges en proportions déterminées de ces

différentes solutions, lesquels seront complétés avec de l'eau distillée jusqu'à 200 cc., on réalise l'échelle d'étalons de Clark et Lubs.

2° THÉORIE DES INDICATEURS.

Lorsqu'on verse quelques gouttes de tournesol neutre dans une solution acide, celle-ci prend immédiatement une teinte rouge pelure d'oignon. Que l'on ajoute ensuite dans le liquide coloré de la soude, progressivement l'acide sera neutralisé. La neutralisation une fois complète et même dépassée, la solution vire au bleu.

De tels corps qui peuvent renseigner sur la réaction acide ou basique d'un milieu sont appelés indicateurs. Ils sont très nombreux et appartiennent tous à la chimie organique, particulièrement au groupe des phtaléines.

Nombreux sont les auteurs qui ont cherché à expliquer ce phénomène. On l'a d'abord attribué à une différence de teinte existant entre l'indicateur qui est une base, ou un acide et son sel.

Oswald, le premier, en 1891, étudia scientifiquement la question. Pour lui, les indicateurs sont des acides (ou des bases) faibles dont l'anion (ou le cation) possède une coloration différente de celle de la molécule non dissociée.

Noyes, en 1910, puis Lubs et Acree, en 1916, montrèrent que la question était plus complexe. Le virage des indicateurs serait dû à une tautomérisation. Un indicateur serait donc une substance, qui subit un changement profond de coloration, par la variation de

concentration des ions H dans le milieu où elle est dissoute.

Choix des indicateurs

On utilise les indicateurs synthétiques, ceux d'origine naturelle s'obtiennent difficilement à l'état de pureté, et pourraient de la sorte être une source d'erreur.

Une première série d'indicateurs permettant d'explorer, sans discontinuité, toute l'échelle de pH a été établie par Sørensen. Clar et Lubs utilisant les dérivés de la phtaléine, à l'exception du rouge de méthyle, ont donné une nouvelle série d'indicateurs de préparation plus simple.

3. — *Evaluation du pH*

1° LA SOLUTION A MESURER EST CLAIRE ET LIMPIDE.

Dans un tube à essai propre, rincé à l'eau bidistillée, on verse 10 cc. de la solution à laquelle on ajoute 5 gouttes de bromothymol. Trois cas peuvent se produire :

La solution prend une teinte franchement jaune, c'est qu'elle est acide.

La solution prend une teinte franchement bleue, c'est qu'elle est basique.

La solution prend une teinte verdâtre intermédiaire entre le jaune et le bleu, c'est que l'on est tombé d'emblée sur le bon indicateur et le pH de la solution sera compris entre 6,0 et 7,6.

Si la solution est acide ou basique, on recommence les mêmes opérations avec les indicateurs de la zone acide ou basique, jusqu'à ce que la solution prenne une teinte entre les deux colorations de virage. A ce moment, on est tombé sur le bon indicateur et le pH de la solution à examiner se trouve dans la zone de virage.

On prend ensuite une série de tubes identiques aux précédents, on place dans chaque tube 10 cc. de solution étalon à pH variant, dans la zone de virage de l'indicateur trouvé. On ajoute 5 gouttes de ce dernier dans chaque tube. On obtient une gamme de teintes que l'on compare à la solution examinée. On peut ainsi apprécier le pH à 0,01 près.

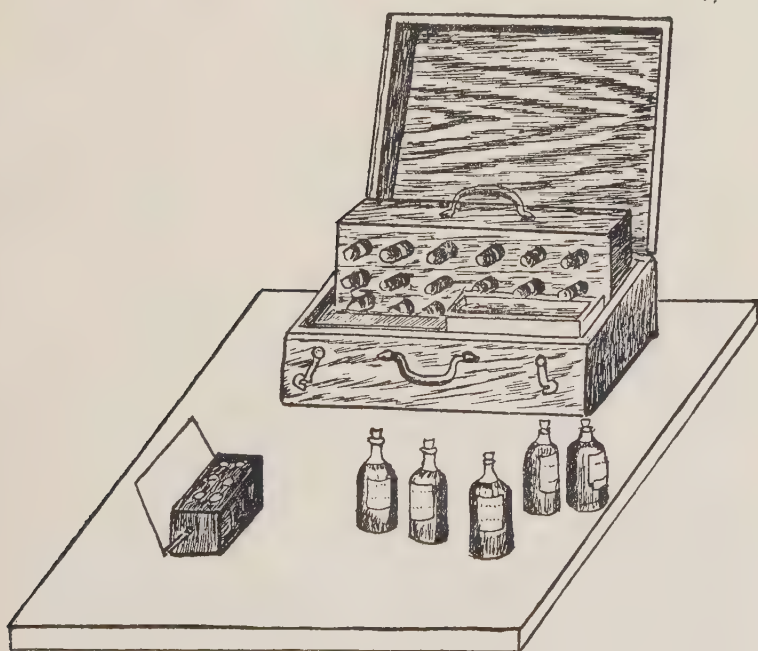
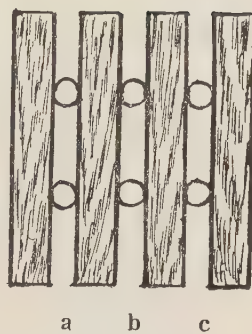
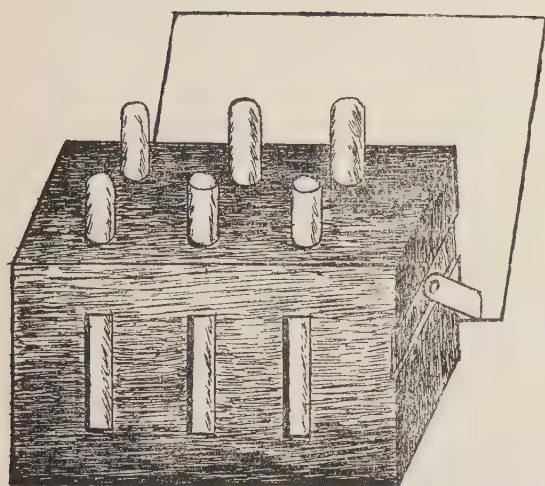
2° LA SOLUTION A MESURER EST COLORÉE EN TROUBLE.

Pour les solutions biologiques, qui ont une teinte propre et présentent souvent un trouble plus ou moins accentué, on emploie le comparateur de Walpole, perfectionné ensuite par Heerwitz, Meyer et Ostenberg.

En 4 et 6, on place deux tubes contenant la solution inconnue. En 2 on met la solution additionnée d'indicateur.

En 5, se trouve un tube d'eau distillée.

En 1 et 3, on essaie les solutions étalons additionnées d'indicateur, jusqu'à ce que la teinte centrale soit exactement encadrée. On observe par transparence en a, b, c.



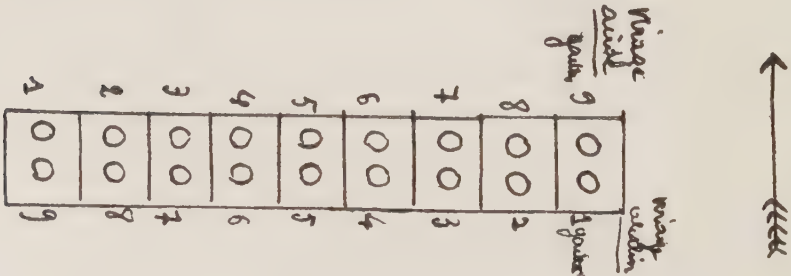
Méthodes n'employant pas de solution tampon

La préparation des solutions étalons est une opération longue et délicate. De plus, ces solutions obtenues avec tant de peine, ne se conservent pas très bien : elles s'altèrent un peu par suite de leur action sur le verre, et surtout par suite de l'attaque par les moisissures.

Aussi plusieurs auteurs ont cherché, et indiqué des techniques évitant la préparation de solutions étalons. Dans son ouvrage sur la détermination de la concentration des ions H, Clark propose l'emploi d'une planche coloriée, donnant pour ses indicateurs toutes les teintes pour les pH, allant de 1,2 à 9,8 et variant de 0,2 en 0,2.

En 1918, Barnett et Chapman indiquent une nouvelle méthode, pour le rouge de Phénol, qui fut généralisée pour les autres indicateurs par Gillepsie, en 1920, et dont voici le principe :

On a deux séries de neuf tubes renfermant 10 cc. d'eau neutre. On fait deux parts de l'indicateur et l'on fait varier la première à la teinte franchement acide et la seconde franchement basique. On procédera ensuite à la coloration des tubes d'après le schéma suivant :



On ajoute 10 gouttes d'indicateur à 10 cc. de la solution dont on veut déterminer le pH et on associe ce tube à un tube d'eau neutre. Il suffit ensuite d'effectuer la comparaison de teinte avec une paire de tubes témoins.

Nous arrivons ainsi à la méthode de Michaelis, qui utilise les indicateurs monochromes ci-après :

Nombre de gouttes d'indicateur alcalin. Nombre de gouttes d'indicateur acide.	1/9	2/8	3/7	4/4	5/5	6/4	7/3	8/2	9/1
Bleu de bromophénol	3,1	3,5	3,7	3,9	4,1	4,3	4,5	4,7	5,0
Rouge de méthyle	4,05	4,4	4,6	4,8	5,0	5,2	5,4	5,6	5,95
Pourpre de bromocrésol ..	5,3	5,7	5,9	6,1	6,3	6,5	6,7	6,9	7,2
Bleu de bromothymol ...	6,15	6,5	6,7	6,9	7,1	7,3	7,5	7,7	8,05
Rouge de phénol	6,75	7,1	7,3	7,5	7,7	7,9	8,1	8,3	8,65
Rouge de crésol	7,15	7,5	7,7	7,9	8,1	8,3	8,5	8,7	9,05
Bleu de thymol	7,85	8,2	8,4	8,6	8,8	9,0	9,2	9,4	9,75

Les cinq premiers appartiennent à la série du nitro-phénol. Les échelles préparées avec, peuvent se conserver à l'obscurité, être considérées comme indéfiniment stables.

Pour leur préparation, on utilisera des tubes calibrés, dans lesquels on place 7 cc. d'une solution N/10 de carbonate de soude et on ajoute la quantité déterminée de l'indicateur convenable.

On obtient ainsi une échelle de teintes qui correspondent au pH indiqué, qu'on pourra inscrire sur chaque tube.

TECHNIQUE DE LA MESURE.

Dans un tube à essai de même diamètre que ceux de l'échelle, on placera six centimètres cubes de la solution à mesurer, puis un centimètre cube d'eau distillée. On effectue alors la comparaison de la teinte de ce tube avec celles des tubes de l'échelle, directement dans le cas de liqueurs incolores et claires ; et au moyen du comparateur de Walpole et en compensant les teintes dans le cas des liqueurs colorées ou opalescentes.

Il nous reste à parler du nécessaire colorimétrique Bruère, que nous avons utilisé pour effectuer nos mesures. Il a été établi d'après les directives du Docteur P. Bruère, de l'Université de Paris, Docteur ès-sciences, pharmacien-colonel de l'armée, pour permettre l'explication rapide de la zone acido-alkaline faible du pH (comprise pratiquement entre les virages de l'héliantine et de la phénol-phtaléine), à l'aide de tests colorimétriques liquides, transparents et inaltérables.

Les trois échelles minérales de ce nécessaire correspondent aux solutions tampons de Clark et Lubs. échelonnées entre $\text{pH} < 4,4$ et $\text{pH} > 8,4$.

R o u g e de méthyle	{	Rose	<	4,4
		Orange		4,6 à 5,8
		Jaune	>	6,0
Bleu de bro- mothymol	{	Jaune	<	6,0
		Vert		6,2 à 7,4
		Bleu	>	7,6

R o u g e phénol	de {	Jaune	<	6,8
		Orange		7,0 à 8,2
		Rose	>	8,4

Ces indicateurs sont utilisés en solutions hydro-alcooliques au degré et aux concentrations voulus pour l'application correcte de la méthode de Clark et Lubs, dans les proportions moyennes d'une goutte de la solution de l'indicateur pour un centimètre cube du milieu mis en expérience.

Méthode mixte

Les méthodes colorimétriques donnent de bons résultats. Dans certains cas, cependant, elles sont inapplicables. Reste la méthode électrométrique, souvent trop compliquée. Aussi certains auteurs tels Pinkhoff, puis Klopsteg, G. Meker et L. Oser ont cherché à la simplifier. Les différentes techniques indiquées par ces auteurs restaient néanmoins compliquées.

MM. Lemoigne et R. Chaminade ont signalé une méthode qui nous paraît plus simple.

1° Ajustage d'un milieu à un pH donné.

On prépare dans un tube un volume mesuré de solution tampon, par exemple une solution de phosphate mono ou disodique environ N/5 que l'on ajuste au p_x désiré par addition d'une solution diluée de base ou d'acide et de quelques gouttes de l'indicateur approprié. Cette solution mise dans une électrode de Sørensen, on lui oppose une électrode d'hydrogène plon-

geant dans un volume connu de la solution titrée d'un acide ou d'une base jusqu'à égalité de potentiel. Les erreurs, d'après ces auteurs, seraient au plus égales à 0,05 unité pH.

2° Détermination du pH d'une solution.

La solution à examiner placée dans une électrode de Sørensen, on met dans un flacon où plonge une électrode d'hydrogène une solution de phosphate à laquelle on ajoute des liqueurs diluées de base ou jusqu'à égalité de pH que l'on détermine colorimétriquement dans la solution de phosphate.

Le pH de la viande fraîche à partir de l'abattage et au cours des altérations

La détermination du pH de la viande dans le but d'apprécier les variations subies par celle-ci à partir de l'abattage, a donné lieu, ces dernières années, à un certain nombre de recherches. Ce sont tout d'abord celles de MM. P. Reiss et C. Simonin. Ces auteurs utilisent des rats, des cobayes, des tissus humains. De leurs essais effectués simultanément par la méthode des extraits aqueux et la méthode électrométrique avec l'électrode de Vlès-Vellinger, ils ont pu conclure que « la courbe du pH des tissus, établie en fonction du temps après la mort, descend plus ou moins rapidement pour atteindre un minimum au bout de un ou plusieurs jours.

Ensuite, le pH reste constant, si le tissu est conservé stérilement, ou il descend légèrement.

Le pH remonte au contraire si le tissu entre en putréfaction.

Les courbes ne sont pas superposables : on observe des différences individuelles dues à différents facteurs : état de nutrition avant la mort, température ambiante, infection.

L'évolution ultérieure, après que le pH est devenu

minimum, dépend des phénomènes de putréfaction.

La rapidité de cette ascension varie avec les différents tissus. »

Nous citerons ensuite les travaux d'Andrjewski et ses collaborateurs à Prague. Ils utilisent la méthode colorimétrique sur des extraits aqueux de muscles, prélevés chez les différentes espèces d'animaux de boucherie. Ils déduisent de leurs expériences que les extraits aqueux des viandes d'animaux sains, après seize heures de conservation, doivent avoir un pH très voisin de 6,00 et que l'augmentation de ce chiffre correspond à une pullulation microbienne. Ils fixent la limite de la conservation à 6,5. S'il s'agit d'animaux abattus d'urgence, l'inspecteur doit se baser sur les règles suivantes :

1° Quand l'extrait de viande révèle 20 heures après l'abatage un pH supérieur à 6,5, et quand il n'y a pas de signe de putréfaction, la viande provient d'un animal surmené ou malade.

2° Sur les 100 cas étudiés, le pH 6,8 n'a été observé sur les extraits de viande que dans les deux cas suivants :

a) Viandes qui d'abord ont atteint un degré d'acidité normale, $\text{pH}=6$ dans lesquelles la pullulation microbienne s'était développée lentement à une température de 10 à 15°.

b) Viandes provenant d'animaux malades abattus d'urgence où l'acidification n'a pas eu lieu normalement.

En 1928, J.-Ph. Camus, dans sa thèse « Variation du p_x des viandes de boucherie » nous apporte les

constatations suivantes : Une viande saine, placée dans les conditions normales de conservation, voit son p_H , d'abord voisin de la neutralité (6,5), s'abaisser plus ou moins rapidement jusqu'à $pH = 5,5$. Ce pH reste fixe pendant un ou deux jours, puis s'élève plus ou moins vite suivant la température ambiante, le muscle et, dans celui-ci, suivant la région du muscle envisagée, pour devenir franchement alcaline à mesure que la viande cesse d'être consommable et que la pullulation microbienne s'installe. Dans ce même muscle arrivé à la limite de conservation, il peut arriver que l'on trouve des parties dont le pH est de 6,00 et d'autres dont le pH est de 5,65, c'est-à-dire voisin du pH minimum. Camus attribue cette différence à un développement sur la moitié acide d'une colonie microbienne. A signaler enfin que le pH s'accroît plus en surface qu'au centre.

Le Docteur L. Brochet, qui s'est également occupé de la question des variations du pH de la viande, constate, comme ses prédécesseurs, qu'après l'abatage, il se produit dans la viande d'abord un processus de fermentation nettement musculaire qui développe une réaction acide, puis intervient un processus microbien qui prend le dessus et donne une réaction alcaline. Mais au lieu de porter son attention sur la portion ascendante de la courbe, marche vers l'alcalinité, il a surtout étudié la marche vers l'acidité. De ses mesures effectuées sur la viande de cheval, et notamment de la viande d'animaux abattus d'urgence, animaux dits « de voiture », prélevée 24 heures seulement après l'abatage, il a mis en évidence ce fait : « Avec

de la viande normale, 24 heures après l'abatage, le pH peut être représenté par les chiffres 6 ou 5,5 (coloration jaunâtre du rouge de méthyle) et pendant une journée au moins, ce pH reste à peu près stable. Au contraire, souvent avec la viande fermentée, le pH s'abaisse beaucoup plus vers 4,5, 4,3 (coloration rougeâtre du rouge de méthyle). Cette différence entre la viande « d'animaux de voiture » et celle d'animaux sains serait due plutôt à un processus musculaire qu'à un processus microbien. »

Le pH des saucissons

Il nous semble utile, avant d'exposer le résultat de nos recherches, d'indiquer brièvement les différents produits entrant dans la fabrication d'un saucisson et les différentes transformations subies par ce dernier au cours des phases successives de sa préparation. Nous donnerons ensuite un aperçu des principales altérations et falsifications que l'on peut rencontrer.

Le saucisson sec, dit aussi saucisson cru, est une pâte renfermée généralement dans un fragment de boyau, qu'on ligature aux deux bouts, mais qui peut être aussi renfermée dans une enveloppe artificielle (soie artificielle). Elle est constituée par de la viande fraîche de porc, de bœuf ou de cheval, additionnée de lard, de sel, de poivre et d'épices. Le saucisson est ensuite soumis à une dessiccation prolongée, au cours de laquelle il acquiert un arôme particulier qui lui communique un odeur et une saveur agréables.

Dans la pratique, même dans les produits les plus réputés, on mélange toujours à la viande de porc un peu de viande de bœuf, afin d'avoir une pâte plus ferme. On fait aussi des saucissons composés exclusivement de viande de bœuf et même de viande de cheval.

On choisit toujours de préférence des viandes d'ani-

maux maigres et aussi fraîches que possible. Elles exigent peu de travail de parage et fournissent des pâtes qui lient facilement et donnent à la coupe du saucisson sec des sections nettes.

Après désossage et parage, les muscles sont coupés en fragments sur lesquels on répand l'assaisonnement qui varie avec les sortes de saucissons et la recette du fabricant. Ordinairement on emploie 3 à 4 pour 1.000 de poivre moulu, 1 à 2 pour 1.000 d'épices. Afin d'aviver la coloration de la viande on y ajoute du salpêtre et souvent aussi du sucre.

La viande ainsi préparée est placée pendant vingt-quatre heures dans une cuve en bois située dans un local frais. Elle est ensuite passée dans un broyeur mécanique. On incorpore le gras de porc taillé en petits dés au hachis à raison de 20 à 30 parties pour 80 à 70 de viande. Le tout est malaxé lentement jusqu'à obtenir une pâte homogène et bien liée. Lorsque celle-ci est suffisamment « travaillée », on confectionne à la main des pelotes, en s'efforçant d'exprimer complètement les poches d'air. On projette ensuite ces pelotes dans le *poussoir*, appareil destiné à injecter la pâte dans le boyau et qui comprend un corps de pompe terminé par une canule que l'on coiffe entièrement du boyau et un piston mu à l'aide d'une tige à vis pour régulariser la pression.

Confectionnés, les saucissons sont suspendus verticalement pour les faire égoutter. Ils sont ensuite introduits dans le *séchoir*, dont la disposition et l'agencement varient avec les établissements, et y séjournent de 25 à 30 jours. Souvent une antichambre fermée,

maintenue à la température de 40 degrés, et où les saucissons sont placés pendant 12 à 24 heures, est annexé au séchoir dans lequel on cherche à obtenir une température comprise entre 12° et 15°.

Le séchage est confié à un spécialiste qui connaît son séchoir et qui suit au jour le jour la marche de la dessiccation, dont suivant le cas il ralentit ou accélère la progression. Lorsque le séchage a été bien mené, on voit à partir du 5° ou 6° jour, l'enveloppe du saucisson se couvrir de petits grains blanchâtres que l'on désigne sous le nom de « *fleur de saucisson* ». Son apparition est un indice de bonne fabrication.

Pendant ces différentes opérations, la viande a subi des modifications. Tout d'abord, après addition à la viande du sel d'assaisonnement, il y a production d'une saumure roussâtre, épaisse, nettement acide, résultat de la dissolution du sel et de la transsudation par exosmose d'une partie de l'eau de constitution des fragments musculaires.

Après un certain temps de macération de la viande dans la saumure, il se produit une imbibition du liquide salé par les fibres musculaires, qui est complète au bout de 12 à 24 heures.

En même temps la coloration de la viande vire au gris terne par suite, vraisemblablement, de la transformation de l'hémoglobine musculaire. La viande est alors acide et riche en microbes. C'est sous cet état qu'on la pétrit et la mélange au gras de porc. Sa saveur est plutôt désagréable.

Pendant les premiers jours au séchoir, par suite de l'évaporation, la concentration saline passe de 3 à

4 pour 100. Quant à la flore microbienne elle est toujours très riche. La viande ne subit pas la fermentation putride par le seul fait que la réaction est acide. Tissier et Martelly ont montré, en effet, qu'il suffit d'ajouter 1 pour 1000 d'acide sulfurique ou une quantité équivalente d'un autre acide, dans un liquide contenant une viande de 24 heures, laquelle possède déjà une acidité propre correspondant à 1,129 pour 1000, pour arrêter la marche de la putréfaction.

Or, ici, nous avons affaire à une viande renfermant au moins 3 % de sel et qui au bout de trois heures titre une acidité de 2,20 pour 1000 de SO^4H^2 .

Sous l'influence des germes aérobies, il y a fermentation du glycogène ainsi que du sucre ajouté, d'où augmentation de l'acidité du saucisson. Dans son article « Etude sur la fabrication des saucissons », Césari nous donne pour le saucisson frais une acidité de 2,27 pour 1000 après trois jours, de 4,36 pour 1000 après huit jours et de 8,43 pour 1000 après douze jours.

Pourquoi persiste-t-elle ? Pour Césari, « la présence du sel au début favorise la pullulation des germes qui fermentent les sucres au détriment de ceux qui attaquent l'albumine. La brusque augmentation de l'acidité du milieu, mettrait obstacle à l'action protéolytique de ces derniers et partant à la formation de l'ammoniaque ou des sels à base ammoniacale, capables de changer la réaction ».

De ce que nous venons d'exposer on voit toute la nécessité qu'il y a de n'employer pour la fabrication du saucisson que des viandes fraîches.

Après quelques jours de séchage (vers le 18° par

exemple), à la coupe, la pâte du saucisson offre une coloration rouge vif. On dit alors que le saucisson « a tourné ». Mais après quelques heures d'exposition à l'air libre, la surface de la coupe brunit. La même observation peut être faite sur un saucisson sec. Pour l'interprétation de ces changements de coloration on est encore réduit à des hypothèses. Dans l'assaisonnement on utilise du salpêtre et du sucre dans le but connu d'aviver la coloration de la pâte, par suite de la formation de nitrites qui se fixent sur l'hémoglobine musculaire.

Vers ce même moment se développe dans la pâte l'arôme particulier qui caractérise le saucisson. On dit que le saucisson « se fait ». Cette maturation s'accompagne d'une peptonisation due vraisemblablement à des microorganismes, qui se développent en abondance dans la pâte pendant le séchage.

Parmi les nombreux germes rencontrés habituellement dans la pâte des saucissons, il semble que l'on doive attribuer ce phénomène à trois espèces de levures, qui ne diffèrent que par leur forme et leurs caractères de culture. Guilliermond les range dans la famille des saccharomycétées, genre *zygosaccharomyces*. « Ces levures consomment la plupart des sucres sans produire de fermentation ». Elles liquéfient la gélatine. La culture se produit dans les milieux très pauvres en hydrates de carbone ; dans les milieux albuminoïdes, elles développent des arômes très agréables. Elles croissent abondamment dans les milieux contenant 10 et jusqu'à 15 % de sel ».

Au cours de cette maturation on observe une dimi-

nution considérable des microbes de la viande, dont la plupart disparaissent par autolyse. Au début de la fabrication en effet, outre les levures précédemment citées, la viande renferme, avons-nous dit, une proportion notable de microbes. Ce sont tout d'abord : les anaérobies signalés par Tissier et Martelly, le diplococcus griseus non liquefaciens, les spreptocoques, les staphylocoques, le bacillus proteus, le bacillus filiformis aerobius, le bacillus Coli. Mais en dehors de ceux-ci, Césari a trouvé constamment et en très grande abondance :

1° Un bacille qu'il identifie avec le bacille mesentericus vulgatus.

2° Un bacille indéterminé, voisin du proteus et qu'il désigne par la lettre A.

D'après Césari, le bacille coli, le staphylocoque et ces deux derniers seraient les espèces qui prédominent dans la pâte du saucisson.

Il nous reste à envisager la question de la dessiccation des saucissons au point de vue physique. Au cours du séchage, le saucisson perd de 35 à 40 % de son poids. Cette opération est menée avec lenteur de manière à favoriser la vie et la pullulation des agents de la maturation et de la fleur du saucisson. Ainsi conduite, elle permet en second lieu, une réaction régulière du boyau et évite la formation de croûte externe gênant la dessiccation du centre. L'atmosphère du séchoir est correctement entretenue humide par l'introduction de saucissons frais. Considérable dans les premiers jours, l'évaporation diminue progressivement à mesure que le dessiccation progresse, et finit

par se stabiliser à un chiffre insignifiant lorsque le séchage arrive à son terme.

D'après la loi de Dalton, on peut écrire :

$$M = a S \frac{F - f}{H}$$

M = masse de liquide vaporisée dans l'unité de temps.

a = coefficient.

S = surface d'évaporation.

F = la tension maxima de la vapeur à la température considérée.

f = sa tension actuelle.

H = pression barométrique.

Différentes sortes de saucissons

Les produits utilisés, et la méthode de fabrication variant avec les pays, il convient de distinguer avec Pautet les sortes suivantes de saucissons :

1° le saucisson de Lyon.

Il est en théorie, exclusivement fabriqué avec de la chair de jambon dégraissée, hachée fin. On y ajoute des lardons découpés en cubes dans la proportion de 200 gr. de lard pour 800 gr. de chair. Il est assaisonné avec du sel, du poivre en grains et moulu, du salpêtre, du piment en poudre, de l'eau de fleur d'oranger ou des liqueurs. On utilise comme enveloppe, du rectum de porc. Une fois sec, il est enveloppé dans une feuille d'étain.

A Paris, on fait du saucisson de Lyon qui renferme du bœuf.

2° Le saucisson de Paris.

A peu près même composition que le précédent. Il s'en différencie par la qualité de la viande et le tour de main.

3° Le saucisson d'Arles.

Sa composition est la suivante : $\frac{3}{4}$ de porc pour $\frac{1}{4}$ de bœuf (âne ou mulet), 160 gr. de lardon pour un kilo de viande. Il renferme des épices et des noisettes. Légèrement fumé il constitue un mets délicat.

4° Saucisson de ménage.

Fait avec de la viande de porc, peut également renfermer du bœuf. Il est assaisonné au goût du pays et enveloppé dans un côlon de porc. Son aspect est bosselé.

5° Le saucisson de Strasbourg.

La pâte de ce saucisson se compose de porc et de bœuf en parties égales. Après cuisson, suivie d'un bon fumage, on le consomme frais.

6° Le saucisson de Milan.

Comprend 85 % de porc, 15 % de bœuf. Le hachis est pressé dans un linge pour en faire sortir le jus, lequel est remplacé par du vin dans lequel on a fait tremper de l'ail. On ajoute ensuite les lardons et, une fois confectionné, le saucisson est plongé pendant 24 heures, dans du vin blanc assaisonné, puis il est soumis à la fumée.

7° Mortadelle de Bologne.

C'est en somme un saucisson de Milan dont la pâte est très finement hachée, mouillée au vin blanc. On y ajoute du nitrate de potasse, de la cochenille. L'enveloppe est un cæcum de porc ou de bœuf. Il est indiqué de le soumettre à un léger fumage.

8° Salami.

Il est surtout fait avec du bœuf. Assez gros il laisse voir à la coupe des morceaux de lard fins et nombreux. Il est très aromatisé.

9° Les chorizos.

Ces petits saucissons espagnols sont composés de viande et de foie de porc, de viande de veau, de lard, de tomates, le tout fortement assaisonné, pimenté et exposé à la fumée de genièvre.

10° Saucissons divers.

Parmi ceux-ci, il convient de citer :

La rosette faite avec du bœuf et du porc, genre de saucisson de ménage, enfermée dans un rectum de bœuf.

Les saucissons de mélange d'espèces. Par exemple cheval et porc ou tout simplement fait avec 80 % de cheval et 20 % de lard.

Nous y ferons entrer également les saucisses de Strasbourg, les saucisses Olida.

Signalons encore le saucisson de foie gras avec truffes et aux pistaches, qui contient du porc et du veau, du jaune d'œuf, des épices et des liqueurs.

Le saucisson à la moelle de bœuf.

Le saucisson de volailles.

Le saucisson de sanglier cru et cuit.

Le saucisson d'ours mélangé à du caviar et qui possède en Russie une haute valeur gastronomique.

Les saucissons de poissons.

Le cervelas, qui résulte du hachage de viande maigre et de gras de cochon, additionné d'oignon, d'échalotte et d'ail. L'enveloppe est liée en des points rapprochés, ce qui donne la forme d'un gros chapelet. Un séjour au fumoir contribue à donner une teinte particulière assez séduisante.

Altérations et défauts

Le saucisson de bonne qualité, convenablement préparé et dont la confection n'est pas trop récente, est ferme au toucher, dense, sec, il se laisse facilement inciser et la coupe est nette et brillante, sans cavité, à coloration franche et vive (rouge plus ou moins foncé, parfois marbré de blanc), il exhale une odeur agréable rappelant celle des condiments employés.

Par suite de certaines conditions atmosphériques, du manque de soin apporté au cours de la fabrication, de l'état et de la qualité de la viande employée, sans oublier les nombreuses fraudes que l'on a pu déceler, il n'est pas rare de rencontrer des saucissons présentant un mauvais état de conservation. Leurs caractères diffèrent de ceux précédemment énoncés. On dit alors qu'ils sont « altérés ». Parmi les principales altérations nous citerons :

1° Les saucissons mal tassés.

Résultat d'un défaut de fabrication, d'un mauvais fonctionnement du poussoir. La coupe laisse voir des espaces libres remplis d'air, qui provoquent par leur existence des altérations secondaires.

2° Les saucissons croûtés.

On les rencontre à la suite d'une dessiccation trop brusque. Ils présentent deux zones : l'une **externe**,

brune, desséchée à l'excès, l'autre interne incomplètement desséchée.

3° Les saucissons limonés.

Au toucher, on éprouve une sensation gluante, grasse, collant au doigt. Si l'on pratique une coupe, la pâte est molle et souvent décèle une altération secondaire, caractérisée par une mauvaise odeur. Ici, la dessiccation a été insuffisante.

4° Les saucissons vieux, usés.

Ils résultent d'une dessiccation profonde. Leur teneur en eau est inférieure à 35 %. Ils sont durs à la palpation, se coupent difficilement, résistent aux moulins. Si on les casse on observe un décollement des fibres musculaires. Leur enveloppe est facile à séparer.

5° Les saucissons moisis.

Ils présentent des colonies de couleurs différentes : noire, jaune, brune. Suivant le degré d'altération, on aura à la coupe ou non une odeur de moisi.

6° Les saucissons congestionnés.

Le lard est intensément coloré en rose par l'hémoglobine. On peut parfois voir des capillaires sanguins. Généralement ils ont été fabriqués avec des viandes saigneuses ou de porc atteint de maladie rouge. Ils sont riches en microbes.

7° Les saucissons nerveux.

Le tissu musculaire est en partie remplacé par des tendons ou des aponeuroses. A la cassure, les morceaux sont réunis par des filaments. Dans certaines villes, ils sont vendus comme saucissons de 3° choix.

8° Les saucissons rances.

Résultent de l'oxydation de graisse qui prend une

teinte jaune et une odeur particulière, qui s'exagère à la cuisson. Cette altération commence à la périphérie. Lorsque toute la masse est envahie par le rance, le saucisson exhale une odeur forte, il est rosé, bosselé, creusé de petites cavernes jaunâtres ou jaune grisâtre, à la coupe friable.

9° Les saucissons saponifiés.

Altération très fréquente. A la coupe, on décèle une odeur de savon. Si on en mange, les gencives vous cuisent et on éprouve une saveur qui est celle de savon et qui s'exagère à la cuisson. C'est un début de putréfaction.

10° Les saucissons piqués.

Cette altération est rencontrée sur des saucissons jeunes sortant du séchoir et encore humides. Ils présentent une odeur aigrette particulièrement plus perceptible à la cassure, une saveur de fermentation comparable à celle de choucroute, et on obtient un bouillon acide et aigre. Ils ne tardent pas à se putréfier.

11° Les saucissons putréfiés.

Ici, plusieurs stades :

a) Les saucissons échauffés. A la coupe, il se dégage une odeur de fermentation anormale, souvent fécaloïde.

b) Les saucissons corrompus. Ils présentent une odeur d'hydrogène sulfuré et d'ammoniaque, avec ramollissement de la pâte dû à sa digestion par les microbes.

12° Les saucissons efflorescents.

A la surface apparaissent des cristaux, soit de sel, soit de nitrate de potasse.

13° Les saucissons à odeur anormale.

a) *Odeur de chlore*. Cas fréquent, mais assez mal expliqué. Ce serait un accident de fabrication dû à l'emploi d'une trop grande quantité de salpêtre, ou de viandes paraissant saines mais ayant été fournies par des animaux surmenés, des vaches ayant vélé difficilement, des animaux éviscérés tardivement. Il se forme de l'hypochlorite de sodium, par oxydation du sel par nitrate de potasse. Cette odeur disparaît assez rapidement à l'air.

b) *Odeur nitreuse*. On a un peu l'odeur d'ozone due à la transformation du nitrate de potasse en nitrite. On l'observerait dans les salages avec du sel qui renfermerait plus de 50 % de nitrate de potasse.

c) *Odeurs de voisinage*. Odeur de pétrole, de crésyl, etc...

14° Les saucissons ladres.

Le diagnostic ne peut être fait qu'au laboratoire. Poisson a indiqué une technique pour retrouver les viandes ladres. Il faut rechercher les grains particuliers qui sont dans les cysticerques.

15° Les saucissons filants.

L'état filant ou muqueux est lié à un défaut de fabrication, rare, constaté presque uniquement sur les saucissons de conserve. Ces saucissons ne sont pas modifiés quant à la couleur, l'odeur, le goût. Coupé, les différentes tranches s'accolent entre elles et, si on les étire, elles sont reliées par d'innombrables et très fins filaments. L'altération est d'origine microbienne, à base d'un coccus décrit, pour la première fois, par Bongert et Magnusson.

Il convient enfin de signaler la fabrication de sau-

cissons avec des déchets de viande, des résidus de viande préalablement traités dans les établissements pharmaceutiques pour en extraire le suc qu'elles contiennent. Pour donner plus de liant à la pâte on y ajoute de l'amidon ou de la fécule.

On a pu aussi retrouver dans des saucissons le *cysticercus cellulosæ*, sa trichine, des ganglions avec bacilles tuberculeux. Ces viandes, provenant d'animaux malades, étiques, tuberculeux, renferment des germes virulents ou fermentatifs, d'origine diverse, germes qui, en pullulant, sécrètent des ptomaines douées de propriétés toxiques, très virulentes, pouvant quelquefois causer des accidents mortels.

De ce que nous venons d'exposer, on voit que le rôle de l'inspecteur ne devrait pas être uniquement de déceler les différentes altérations ou fraudes sur les produits une fois fabriqués, mais encore de veiller sur les qualités de la fabrication. Il y aurait lieu d'appliquer la vieille devise : « mieux vaut prévenir que guérir », en veillant à éviter l'apport de germes infectants au cours des manipulations. Le charcutier et son installation devraient être soumis à une surveillance aussi sévère que la viande elle-même. La propreté devrait être une règle rigoureuse et l'inspecteur autorisé à interdire l'accès des locaux de vente et de fabrication aux personnes ayant souffert, récemment, d'une affection intestinale jusqu'à ce que leur innocuité ait été démontrée. Bien entendu, ces mesures n'ont de valeur qu'autant que l'inspection de salubrité de la viande aura été rigoureuse.

Technique de préparation des macérations

Au cours des différentes manipulations nécessaires à l'évaluation du pH d'un saucisson, il convient de distinguer deux temps : le premier correspondant à la préparation des macérations, le deuxième à la mesure propre du pH.

Nous allons donc, avant d'exposer la méthode utilisée pour nos recherches, décrire le plus succinctement possible la technique de préparation des macérations.

A l'aide d'un scalpel (ou d'un couteau bien aiguisé), rincé à l'eau distillée, on prélève une tranche du saucisson à examiner. Cette tranche, placée sur une plaque de marbre, est hachée aussi finement qu'il est possible.

Dans un ballon en pyrex on met 50 cc. d'eau bidistillée que l'on chauffe de façon à libérer toute trace d'anhydride carbonique. On bouche le ballon et lorsque la température de l'eau bidistillée est redescendue à 35° environ, on y verse 5 grammes de hachis précédemment préparé, on agite le tout et on laisse en contact pendant 10 minutes.

Pendant ce temps on prépare un deuxième ballon en verre qu'on surmonte d'un entonnoir en verre sur lequel en place un papier filtre. On filtre la solution

précédente qui est recueillie dans le ballon. Les mesures du pH de la liqueur filtrée se font lorsque celle-ci est descendue à la température de 18°.

Il convient de faire remarquer que le couteau, les ballons, entonnoirs, baguettes de verres, éprouvette pour mesurer l'eau bidistillée, ne doivent être utilisés qu'en parfait état de propreté et rincés à l'eau bidistillée au moment même de les employer. La plaque de marbre et les balances seront nettoyées sitôt s'en être servi et maintenues dans une propreté rigoureuse.

Les macérations préparées en tenant compte des indications précédentes, la mesure du pH à l'aide du nécessaire colorimétrique Bruère, est la simplicité même.

Description du nécessaire colorimétrique

Ce nécessaire comprend une boîte portative en chêne, de forme aplatie, dimensions $0,27 \times 0,24 \times 0,10$, divisée intérieurement en trois compartiments destinés à maintenir et à protéger :

1° Un support massif en chêne A avec poignée, perforé de 30 ouvertures dans lesquelles sont logés les 27 tests colorimétriques qui constituent par groupes de 9, les trois échelles *minérales* stables.

a) Echelle pour le rouge de méthyle, le
pH variant de..... 4,4 à 6,0

b) Echelle pour le bleu de bromothymol, le pH variant de..... 6,0 à 7,6

c) Echelle pour le rouge de phénol, le
pH variant de..... 6,8 à 8,4

Les ouvertures disponibles sont utilisées pour protéger un tube scellé garni d'eau distillée et deux tubes calibrés en verre neutre, du diamètre des échelles.

2° Un bloc-compensateur B pliant, dont le cube, noir, mobile, est perforé par quatre ouvertures destinées à l'examen des milieux dont la coloration naturelle doit être compensée.

L'inclinaison du tube est assurée à l'aide d'une petite tringle de laiton.

L'éclairage optimum est obtenu par réflexion grâce

à une plaque d'opaline blanche que l'on glisse dans la double rainure du support.

3° Une éprouvette graduée de 5 cc. en verre neutre pour les dilutions et la mesure des volumes des prises d'essais mises en expérience.

4° Une série de trois flacons en verre neutre garnis avec les indicateurs en solutions hydroalcooliques.

Rouge de méthyle à 0,02, ou bleu de bromothymol à 0,04, ou rouge de phénol à 0,02 (pour 100 cc. d'alcool neutre à 60°).

5° Un petit compartiment supérieur contient les comptes rendus et les tubes à essais de rechange en verre neutre et au diamètre des tests colorés nécessaire à la mesure du pH.

Technique générale

A. — Déterminer, par une touche préalable, à l'aide de 1 cc. environ de liqueur et une ou deux gouttes d'indicateur au bleu de bromothymol, celui des trois indicateurs qu'il convient d'utiliser.

Essai préalable pour le choix de l'*indicateur* :
(Coloration obtenue avec le bleu de bromothymol.)

Jaune : Zone acide pour $\text{pH} < 6$.

Utiliser le *rouge de méthyle*.

Jaune verdâtre : Zone mixte ou très faiblement acide.

Utiliser le *bleu de bromothymol*.

Bleu : Zone nettement alcaline.

Utiliser le *rouge de phénol*.

B. — Ce premier renseignement obtenu, mesurer dans un tube neutre calibré au diamètre des échelles:

5 cc. du liquide à examiner.

5 gouttes de l'indicateur voulu.

Nota. — Le nombre de gouttes à mettre en jeu n'est pas absolu, pratiquement on ajoute en moins ou en plus 1 ou 2 gouttes, de façon à accorder les *intensités* des colorations avec celles des tests colorés. Ce qu'il importe d'observer avant tout, ce sont les *teintes* et il y a lieu d'éviter de les masquer par un excès d'indicateur, qui déterminerait un décalage vers le jaune.

Deux cas peuvent se produire pour l'examen comparatif qui conduit au pH :

1° Le liquide à examiner est incolore. L'emploi du bloc compensateur est utile, mais n'est pas indispensable.

L'opération consiste à placer côte à côte le liquide additionné de l'indicateur voulu et la série des tests colorés correspondant. On lit le pH sur le tube qui fournit la teinte la plus rapprochée du virage obtenu avec le liquide mis en expérience.

Dans ces essais il y a lieu de tenir compte de la dilution qui donne des pH différents avec les sels hydrolysables (citrate trisodique, etc...) non additionnés de substances ayant un ion commun jouant le rôle de tampon.

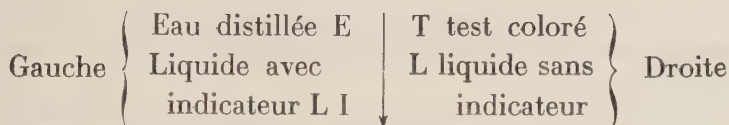
2° Le liquide à examiner est coloré.

On procède à la lecture à l'aide du bloc compensateur, incliné à 45°, de façon à recevoir, par ses

fentes parallèles, de la lumière blanche réfléchiée par la plaque d'opaline, placée horizontalement.

Le mode opératoire est simple et rapide à l'aide du schéma suivant :

Partie inférieure du cube perforé du bloc-compensateur (1) :



Partie supérieure du cube perforé :

a) Dans la partie supérieure gauche, on place un tube renfermant 5 cc. de liquide à examiner, additionné de 5 gouttes de l'indicateur voulu.

b) Au-dessous, on glisse le tube renfermant l'eau distillée.

c) Dans la partie supérieure, côté droit, on place un tube calibré garni avec une quantité quelconque du liquide à examiner.

d) Le système étant bien éclairé, par réflexion, à l'aide de la plaque d'opaline, on fait passer successivement dans la glissière laissée libre (sous le liquide en nature), les tests colorés de l'échelle qui correspondent à l'indicateur utilisé.

1° Application pratique en zone acido-alcaline faible.

Les tests colorimétriques de ce nécessaire ont été échelonnés de 0,2 en 0,2, comme ceux de la méthode de Clark et Lubs.

(1) La flèche indique le sens de l'éclairage.

Les liquides biologiques doivent être examinés le plus rapidement possible avant toute fermentation ammoniacale ou sucrée et conservés sous l'huile de paraffine neutre (virage au jaune du rouge de méthyle).

Le contrôle de l'eau distillée s'effectue par touche au bleu de bromothymol qui doit virer au vert ; un virage au jaune, nécessiterait un essai au rouge de méthyle.

Nota. — Au contact de l'air, l'eau distillée se met en équilibre avec CO^2 à une concentration voisine de $1,6 \times 10^{-5}$ molécules, ce qui correspond en ions H à un pH approché de 6,2, que l'on fait monter à la neutralité par l'ébullition et un courant d'air exempt de CO^2 .

OBSERVATIONS GÉNÉRALES

Quelle que soit la technique employée, il y a lieu d'éviter toute élévation de la température qui accentue l'ionisation.

Les manipulations doivent être conduites en écartant toutes les causes susceptibles d'introduire CO^2 dans les milieux (ne pas souffler dans les appareils).

Les indicateurs ne doivent pas être placés dans des flacons bouchés à l'émeri dont la partie rodée (goulot et bouchon) présente fréquemment une réaction alcaline qui diminue la sensibilité des indicateurs et parfois même entraîne leur altération.

Les milieux susceptibles d'être modifiés par le contact de l'air atmosphérique par perte de CO^2 et d'aci-

des volatils doivent être recueillis sous l'huile de paraffine neutre.

Enfin lorsqu'un milieu vire avec deux indicateurs, on doit donner la préférence au résultat fourni par le test coloré le plus éloigné des limites extrêmes de virage des indicateurs.

Recherches personnelles

Nous avons classé le résultat de nos recherches, effectuées suivant les techniques précédemment décrites, en plusieurs tableaux :

1° Les saucissons normaux.

2° Les saucissons altérés.

Ces derniers ont été classés suivant l'altération observée.

Enfin, dans un dernier tableau, nous avons indiqué quelques résultats comparatifs ,obtenus avec la méthode électrométrique d'une part, avec la méthode colorimétrique d'autre part.

SAUCISSONS NORMAUX

Variété de saucisson	Expé- rience N°	Température à laquelle les mesures ont été faites	Indicateurs utilisés	pH
Saucisson de Lyon	1	18°	Bleu de bromothymol.	6
—	2	—	—	6
—	3	—	—	6,2
Rosette	1	18°	Bleu de bromothymol.	6
—	2	—	—	6
Cervelas	1	18°	Bleu de bromothymol.	6,4
Salami	1	18°	Bleu de bromothymol.	6
—	2	—	Rouge de méthyle.	5,8
Cappe d'Italie	1	18°	Bleu de bromothymol.	6,3
—	2	—	—	6,3
Saucisson de mélange ..	1	18°	Bleu de bromothymol.	6,3
— ..	2	—	—	6,3
— ..	3	—	—	6,3
— ..	4	—	—	6,3
— ..	5	—	—	6,3
— ..	6	—	—	6,3
— ..	7	—	—	6,3
— ..	8	—	—	6,3
— 60% porc	9	—	Bleu de bromothymol.	6
— —	10	—	Rouge de méthyle.	6
			Bleu de bromothymol.	6,1
			Rouge de méthyle.	6,1
Saucisson de ménage ..	1	18°	Bleu de bromothymol.	6,6
— ..	2	—	—	6,5
— ..	3	—	—	6,2
— ..	4	—	—	6,6
Saucisson d'Arles	1	18°	Bleu de bromothymol.	6,9
—	2	—	Rouge de phénol.	
—	3	—	Bleu de bromothymol.	6,9
—			Rouge de phénol.	
			Bleu de bromothymol.	6,6

SAUCISSONS ALTÉRÉS

Altération ou défaut	Expé- rience N°	Température à laquelle ont été effectuées les mesures	Indicateur utilisé	pH
Saucisson rance (noir au centre)	1	18°	Bleu de bromothymol.	6,3
Saucisson rance (sur les bords)	2	—	Bleu de bromothymol.	6,9
Saucisson peu rance..	3	—	Rouge de phénol.	6,4
— ..	4	—	Bleu de bromothymol.	6,4
Saucisson piqué	1	18°	Bleu de bromothymol.	6
—	2	—	—	6
—	3	—	—	6
—	4	—	—	6
Saucisson nerveux.....	1	18°	Bleu de bromothymol.	6,3
Saucisson féculé et pi- qué	1	18°	Bleu de bromothymol.	6
Saucisson saponifié et fermenté	1	18°	Bleu de bromothymol.	6,4
—	2	—	—	6,4
—	3	—	—	6,4
—	4	—	—	6,4
Saucisson saponifié ...	1	18°	Bleu de bromothymol.	6,7
— ...	2	—	—	6,7
— ...	3	—	—	6,7
— ...	4	—	—	6,9
Saucisson fermenté ...	1	18°	Bleu de bromothymol.	6,6
— ...	2	—	Bleu de bromothymol.	6,8
			Rouge de phénol.	6,8
Saucisson limoné	1	18°	Bleu de bromothymol.	6,6
—	2	—	—	6,6
—	3	—	—	6,6
—	4	—	—	6,4
—	5	—	—	6,6
Saucisson putréfié	1	18°	Bleu de bromothymol.	6,1
—	2	—	—	6,1
—	3	—	—	6,1
Saucisson saponifié et avec une odeur pu- tride	1	18°	Bleu de bromothymol.	7,4
Saucisses italiennes vieilles	1	18°	Bleu de bromothymol.	6,5

QUELQUES RÉSULTATS OBTENUS AVEC LA MÉTHODE
ÉLECTROMÉTRIQUE

N°	Variété	Tempé- rature	Milli- volts	pH	Méthode colorimétrique
1	Saucisson normal de mé- lange	17°	8,8	6,36	6,3
2	Saucisson très gras sapo- nifié	18°	13	7,64	7,4
3	Saucisson de ménage	18°	66	6,72	6,6
4	Saucisson saponifié et fer- menté	18°	49	7,01	6,4
5	Uniquement le centre du N° 2 qui était tout noir	18°	57	6,87	6,4

Interprétation des résultats

Il résulte du premier tableau qui résume nos recherches, que le pH des saucissons normaux est généralement situé dans la zone d'acidité ou plus exactement que les macérations de chair à saucisson, obtenues dans les conditions fixées plus haut, sont légèrement acides.

Le degré de leur acidité semble varier puisque nous avons enregistré comme écarts extérieurs les pH 5,8 et 6,9. Il nous semble que ces variations doivent être attribuées aux différences qui existent entre la composition et les procédés de fabrication des différents types de saucissons. C'est une constatation qui a été faite. Au point de vue de l'acidité de titration, par des techniciens qui ont étudié la fabrication des saucissons. Nous retrouvons, en ce qui concerne l'acidité ionique, des observations parallèles, mais il semble que les variations de pH soient plus faibles que les variations d'acidité de titration. Du reste, sur les 27 échantillons normaux examinés, 22 macérations ont donné des pH compris entre 5,8 et 6,5 et 5 seulement ont été comprises entre 6,5 et 6,9.

Le pH des saucissons en bon état nous apparaît donc comme assez fixe, compte tenu des petites variations signalées qui peuvent être aussi fonction de l'ancien-

neté de l'aliment et des conditions plus ou moins parfaites qui ont présidé à sa conservation.

Si l'on examine alors les résultats obtenus pour le pH des saucissons altérés, on observe généralement que la réaction des macérations n'a pas varié dans des limites étendues, quelle que soit du reste l'altération en cause. Si l'on excepte un seul échantillon dont le pH s'est révélé de 7,4 (méthode colorimétrique) et 7,64 (méthode électrométrique), on peut constater que tous les pH observés sont compris entre 6 et 7.

Des quatre saucissons atteint de rancidité que nous avons examinés, trois présentent des pH analogues à celui des saucissons normaux ; un seul est un peu moins acide (6,9), sans toutefois franchir la limite de l'alcalinité.

Les saucissons piqués examinés ont au contraire une tendance très nette vers l'acidification de la pâte. Cette constatation s'explique facilement si l'on tient compte que l'altération en question est produite par une fermentation anormale acide (lactique ou butyrique) de la pâte du saucisson. Malgré cette tendance très nette vers un pH plus faible, la limite de variation, du moins telle qu'elle est appréciable par la technique que nous avons suivie, ne permettrait pas de séparer nettement les saucissons incriminés de cette altération des saucissons normaux.

Les autres altérations observées ne se traduisent pas non plus par des pH bien différents des pH normaux. Ce fait est extrêmement intéressant puisque nous savons que la viande fraîche, lorsqu'elle entre en voie de putréfaction, prend un pH situé dans la zone

d'alcalinité. Avec les saucissons au contraire, la putréfaction ne se traduit pas par un passage à l'alcalinité; *la putréfaction se développe et s'accroît dans un milieu qui reste acide*, malgré la formation d'ammoniaque et de composés basiques.

Nous avons bien souvent remarqué l'allure bien spéciale du développement de la putréfaction dans les saucissons ; si l'on se fie pour le diagnostic de cette altération à l'odeur putride, on ne peut arrêter que des saucissons déjà très altérés, mais qui ont préalablement manifesté leur profonde altération par de très légers signes de fermentation ou de saponification plus ou moins accusée. Nous sommes porté à attribuer l'allure particulière de la putréfaction observée sur les saucissons justement à ce fait qu'elle se développe en milieu exclusivement acide. Il nous reste à expliquer pourquoi le milieu en putréfaction reste acide; remarquons tout d'abord que l'aliment de conserve que nous désignons sous le nom de saucisson est constitué par une pâte complexe à base de viande et qui normalement subit au cours de sa préparation une fermentation acide. Cette fermentation qui est normale, peut être perturbée sous l'influence de causes diverses que nous qualifierons d'accidents ou de défauts dans la préparation : utilisation de viandes échauffées ou en voie d'altération, manque de précautions dans les manipulations de la pâte, séchage défectueux, conservation dans de mauvaises conditions, etc... On constate alors et tout d'abord une exagération de la fermentation acide normale qui aboutit à un premier stade d'altération caractérisé par l'odeur et la saveur

aigre du saucisson (*saucisson piqué*). Cette altération est caractérisée par la formation d'acides gras volatils ou d'acides-alcools, aux dépens non seulement des glucides que contient la viande, mais aussi des acides aminés provenant des protides musculaires. Parallèlement, la détermination de ces acides aminés, sous l'influence des anaérobies protéolytiques, amène la formation d'ammoniaque qui, régulièrement, devrait entraîner l'alcalinisation du milieu. Enfin les composés soufrés d'origine protidique (cystine, taurine) sont également attaqués avec production d'hydrogène sulfuré. A mesure que se développent ces modifications, on assiste à l'éclosion des différents types d'avarie connus sous les noms de *saucissons fermentés*, *saucissons saponifiés* et enfin *saucissons putréfiés*.

Ces différentes dénominations répondent à des degrés dans l'avarie et constituent plutôt des nuances parfois difficiles à saisir ou à séparer que des altérations différentes et bien délimitées.

C'est pourquoi souvent on peut constater la juxtaposition de ces différents stades d'avarie.

Mais ce qui caractérise la putréfaction du saucisson, avons-nous dit, c'est la persistance de la réaction primitive du milieu, du moins dans la plupart des cas.

Nous expliquons cette anomalie par la fixation de l'ammoniaque qui peut avoir lieu de deux façons :

1° par la neutralisation des acides gras ou des acides alcools que nous avons vu se former au cours de la fermentation,

2° par la saponification de la matière grasse avec formation de savons ammoniacaux.

Ces deux réactions sont facilitées d'abord parce que la masse en fermentation anormale est placée dans une enveloppe qui constitue comme un vase clos permettant le contact prolongé des réagissants en présence; ensuite parce que le saucisson présente une pâte bien divisée qui multiplie les contacts nécessaires à ces réactions : division de la viande maigre et division de la graisse qui, notons-le en passant, se trouve en quantité relativement élevée dans les saucissons. C'est cette dernière explication qui nous fournit la solution satisfaisante pour l'esprit de la saponification si fréquemment observée. Sans vouloir étendre trop nos réflexions sur ce sujet, nous signalerons en passant que la saponification n'est pas une altération spéciale au saucisson ; nous la constatons fréquemment sur les fromages et notamment les fromages bleus (type Roquefort) où elle est la conséquence du même processus que celui qui se développe dans les saucissons. En résumé nous pouvons dire que l'altération connue sous le nom de *saponification* est un véritable signe de putréfaction pour les saucissons ; elle est le symptôme d'une fermentation ammoniacale avancée et si nous envisageons les choses de plus haut, nous pouvons conclure que cette saponification est un bon signe de la putréfaction des conserves en général.

Nous pouvons également dire que la pâte du saucisson change difficilement de réaction, elle est vis-à-vis de l'alcalinisation par l'ammoniaque comme un véritable *milieu tampon*.

Les constatations précédentes nous permettent d'expliquer les différences que l'on observe dans la putré-

faction de la viande fraîche et dans celle des saucissons et plus généralement dans celle des salaisons.

En effet, le premier signe à l'odorat de la putréfaction de la viande fraîche, c'est la perception d'un relent légèrement ammoniacal qui précède même l'odeur nettement putride fournie par les composés sulfurés volatils. Avec les saucissons au contraire, et à de rares exceptions près, on ne perçoit pas l'odeur d'ammoniaque. De ce fait l'inspecteur se trouve privé, du moins dans les premiers stades d'altération, d'un élément précieux de diagnostic. Ceci s'explique aisément si l'on se rappelle que la viande fraîche présente alors une réaction alcaline, tandis que le saucisson garde une réaction acide ; dans le premier cas l'ammoniaque est mis en liberté, dans le second il est fixé à l'état de sel ammoniacal. Il y a là un phénomène analogue à celui que l'on provoque en ajoutant à un sel ammoniacal un alcali fixe pour permettre à l'ammoniaque de se dégager et de manifester sa présence par son odeur ou ses réactions spécifiques. Les principaux réactifs utilisés en inspection des viandes pour rechercher l'ammoniaque libre ne donneront dans le cas des saucissons que des résultats négatifs, à moins que l'on modifie avec prudence la réaction du milieu. Nous signalons cet écueil sans pouvoir malheureusement insister.

Mais si l'odeur d'ammoniaque nous manque, nous avons heureusement les signes de saponification, faciles à constater, qui, nous le répétons, doivent être considérés comme des indices de la putréfaction. La rancidité est une altération spéciale de la graisse qui

peut coexister avec un état à peu près normal de la viande maigre et qui traduit simplement l'âge du saucisson et sa conservation dans un milieu trop oxydant. Il n'est pas étonnant que, dans ces conditions, le pH observé soit un pH normal.

Conclusions

Bien que le nombre de nos expériences ne soit pas très élevé en raison du temps limité que nous avons consacré à ce travail, nous estimons pouvoir conclure:

I. — Que la méthode colorimétrique de détermination du pH de la pâte des saucissons avec la technique de Bruère, peut facilement être réalisée en utilisant le système des macérations.

II. — Que l'emploi de cette méthode nous a permis de déterminer le pH de saucissons normaux, de variétés différentes et de rechercher si les diverses altérations rencontrées sur les marchés se traduisent par des modifications sensibles de ce pH.

III. — Que le pH des saucissons normaux est légèrement inférieur au pH de la neutralité (par conséquent que la pâte est légèrement acide). Les variations de réactions sont peu importantes.

IV. — Que les diverses altérations constatées ne semblent pas — à de rares exceptions près — modifier considérablement le pH.

V. — Qu'en particulier, la putréfaction des saucissons se développe en milieu acide, contrairement à ce qui est constaté pour la viande fraîche. Nous attribuons à cette différence, l'allure bien particulière du processus de la putréfaction dans les saucissons.

Vu : *Le Directeur*
de l'Ecole Vétérinaire de Lyon,
D^r V. BALL

Le Professeur
de l'Ecole Vétérinaire,
A. TAPERNOUX

Vu : *Le Doyen,*
JEAN LEPINE

Le Président de la Thèse,
D^r ROCHAIX.

Vu et permis d'imprimer

Lyon, le 24 Novembre 1933.

LE RECTEUR, PRÉSIDENT DU CONSEIL DE L'UNIVERSITÉ,
A. LIRONDELLE.

Bibliographie

- ABT (G.). — La mesure de la réaction p_H par la méthode colorimétrique dans les milieux de culture et les milieux biologiques. *Revue d'Hygiène*, 1923, t. XLV, p. 21.
- BARNETT (G.-D.) et CHAPMAN (A.-S.). — Colorimétrie determination of reaction of bacteriologie mediums and other fluids. *J. Amer. Med. Association*, 1918, t. LXX, p. 1062.
- BIDAULT. — *Conservation de la viande et du poisson*. Chapitre III : Putréfaction de la viande. (Bailière, éditeurs, Paris.)
- BOUFFANAIS (A.). — Produits de charcuterie préparés avec des viandes pressées. *Recueil de Médecine Vétérinaire d'Alfort*, janvier 1928, p. 18.
- BOURRIER (Th.). — *Les Industries des Abattoirs*, p. 236-37-38.
- BRUÈRE (P.). — Construction d'échelles colorimétriques stables pour la mesure des indices p_H . *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 1926 (16 avril, t. III, 8^e série.
- CAMUS (J.-Ph.). — Variations du p_H des viandes de boucherie. Année 1928 (*Thèse*).
- CÉSARI (E.). — La maturation du saucisson. *Académie des Sciences*, séance du 14 avril 1919, t. 168, n^o 15, p. 802.

- Etude sur la fabrication du saucisson. *Revue Générale de Médecine Vétérinaire*, 15 février 1921.
- CÉSARI (E.) et GUILLERMOND. — Les levures des saucissons. *Annales de l'Institut Pasteur*, avril 1920.
- CLARK (W.-M.). — *The détermination of hydrogen ions*. Baltimore, 1920 (Williams, Wilkins et C°, ed.).
- CONRADO-BROCHO. — Saucisson de mélange. *La Carne*, 30 novembre 1928.
- DOURIS. — Théorie des ions. *Bulletin des Sciences Pharmacologiques*, 1923, p. 429 et 538.
- ETIENNE (G.), VÉRAIN (M.). et BOURGEAUD (M.). — Une nouvelle électrode d'hydrogène pour la détermination du pH du sang. *Revue Médicale de l'Est* (1^{er} novembre 1925).
- FORGEOT. — *La fraude sur les viandes et les produits de charcuterie*, 1911, p. 160.
- Saucissons avariés. *Sociétés des Sciences vétérinaires*, séance du 30 mars 1924, p. 124.
- FORGEOT et VIGEL. — Saucisson à odeur de chlore. *Bulletin de la Société des Sciences vétérinaires de Lyon*, séance du 13 mars 1927, p. 37-38-39.
- FRIKINGER (Dr.). — Untersuchungstechnik bei Würsten. *Zeitschrift für Fleisch und Milchhygiene*, S. 321, 15 juin 1928.
- Würstverfälschung. *Zeitschrift für Fleisch und Milchhygiene*, 1928, p. 341-342.
- GALTIER. — Inspection de la charcuterie, de la volaille, du gibier et du poisson. *Manuel de l'inspection des animaux*, chapitre XI, p. 221.

GILLEOPIE (L.-J.). — Colorimetric determination of hydrogen ion concentration without buffer mixtures, with special reference to soils. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1920, t. XLII, p. 742.

GÖHLER. — La surveillance vétérinaire de la fabrication des saucissons. *Berliner tierärztliche Wochenschrift*, 21 avril 1904.

GUÉRIN (G.). — Saucissons altérés et toxiques. *Bulletin de la Société Centrale de Médecine Vétérinaire*, 30 juin 1907.

— Recherche sur la teneur en microbes des saucissons crus au cours de leur fabrication. *Hygiène de la viande et du lait*, 1912, p. 197.

— Teneur en microbes des saucissons crus au cours de leur fabrication et sur la toxicité des saucissons altérés. *Recueil de Médecine Vétérinaire de l'Ecole d'Alfort*, 1925, p. 442.

GUICHARD. — Fraudes sur les saucissons. Plomb de garantie employé par certains expéditeurs. *Revue des Abattoirs*, janvier 1925, p. 51.

GRUTTNER (E.). — Les principes de l'examen des denrées alimentaires (saucissons, conserves, etc.). *Zeitschrift für Fleisch und Milchhygiene*, 1^{er} août 1929, p. 404.

HASSELBACH (K.-A.). Methode for the electrometric determination of the concentration of hydrogen ions in biological fluids. *Biochem. Z.*, 1913, t. XLIX, p. 451.

HERRERA (L.). — Le saucisson. *La Carne*, 15 avril-15 mai 1929.

— Salaison. *La Carne*, 31 juillet 1929.

- Le saucisson de Lyon. *La Carne*, 15 mai 1930.
- HOCK. — Sur l'examen des saucissons. *Tierarzliche Kundschau*, n° 12, 1929.
- HORSTIG. — Hueber Leberwurst Zweiter Sorte. *Dt. Schlachtofszeitung*, 1926, Folge 8, S. 126.
- LAMBOLEZ (R.). — Le pH ; les données biologiques récentes. *Vie Médicale*, janvier et février 1926.
- LEDUC (E.). — Altérations inoffensives des produits de charcuterie. *Recueil de Médecine Vétérinaire de l'Ecole d'Alfort*, 1917, p. 360-370-71-72.
- LEMOIGNE et CHAMINADE (R.). — Méthode mixte pour déterminer le pH des milieux. *Journal de physiologie et de Pathologie Générale*, 1930.
- MARTEL (H.). — La richesse microbienne des saucissons. *Revue d'Hygiène et de Police Sanitaire*, du 20 janvier 1913, p. 64.
- MAUREL (E.). — Existence et survivance des microorganismes à la surface du saucisson et du cervelas. *C. R. Soc. Biol.*, séance du 3 décembre 1910.
- De l'existence de certain microorganisme dans l'intérieur du cervelas et de la saucisse. *C. R. Soc. Biol.*, séance du 24 février 1911.
- MEZGER et UMBRECHT. — Epreuves chimiques, biologiques et pratiques des enveloppes de saucissons « animalit ». *Zeitschrift für Fleish und Milchhygiene*, 15 avril 1925.
- MÜLLER (M.). Les boyaux de cheval dans la fabrication du saucisson. *Zeitschrift für Fleish und Milchhygiene*, octobre 1910.

- NICOLAS. — Saucissons nerveux. *Revue Générale de Médecine Vétérinaire*, septembre 1925, p. 490.
- OPPENHEIM. — Saucissons altérés ou malsains. *Zeitschrift für Fleisch und Milchhygiene*, octobre 1909.
- PAUTET (L.). — Précis de l'inspection des viandes. *Bulletin de Médecine Vétérinaire*, 1892.
- Essai sur la composition des saucissons. *Hyg. de la Viande et du Lait*, 10 septembre 1911, p. 505-513.
- Industrie des salaisons et du saucisson. *Hygiène de la Viande et du Lait*, 10 septembre 1911, p. 604.
- PIETTRE. — *Hygiène alimentaire. Inspection des viandes et des aliments d'origine carnée. Industrie et législation*, 1922, 2 volumes.
- RABIAUX. — *Cours d'Inspection des viandes*, p. 212-225.
- RÉVILLON. — Saucissons avariés. *Société des Sciences Vétérinaires de Lyon*, séance du 12 février 1928, p. 14.
- SAVAGE (W.-G.). — Examen et fabrication hygiénique des saucissons. *The Venerinary Record*, 12 septembre 1909.
- SEEL. — Lebewurst zweiter Sorte. *D. Sch.*, 1925, Folge 8, S. 127.
- SCHROEDER. — Le saucisson filant. *Deutsch turärzliche Wochenschrift*. n° 25, 21 juin 1930, p. 385-388.

SCHUPELINS. — Sur la recherche de la teneur en eau de la viande et des saucissons d'après les index de Feder. *Tierärztliche Kundstschau*, n° 22, 1928.

STROH. — Emploi d'une préparation de caséine dans la fabrication du saucisson. *Zeitschrift für Fleish und Milchhygiene*, 1909.

TAPERNOUX (A.). — Principes fondamentaux des méthodes de mesure de la réaction des milieux biologiques. *Journal de Médecine Vétérinaire et de Zootechnie*, mars 1925.

— *Cours d'Inspection des viandes et des industries des produits d'origine animale*. Année 1931-1932.

WORTMANN (Dr.) et GARNICH (E.). — Wurst Fabrication, Zuverlässigkeit der Federschen Zahl. *Zeitschrift für Fleish und Milchhygiene*, 1^{er} mai 1925, p. 226; 1924, p. 38, 61, 126, 189, 226, 235.

TABLE DES MATIÈRES

Introduction.	7
Méthodes de mesures.	15
Méthodes n'employant pas de solution tampon.	24
Méthode mixte	27
Le pH de la viande fraîche à partir de l'abatage et au cours des altérations.	29
Le pH des saucissons.	33
Différentes sortes de saucissons.	40
Altérations et défauts.	43
Technique de préparation des macérations.	48
Description du nécessaire colorimétrique.	50
Recherches personnelles.	56
Interprétation des résultats.	60
Conclusions.	67
Bibliographie.	69



BOSC FRÈRES, M. & L. RIOU

.. .. IMPRIMEURS - ÉDITEURS

.. 42, QUAI GAILLETON, 42 ..

.. .. LYON



